

First Hit☐ Generate Collection Print

L4: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 19, 1983

PUB-NO: JP358199185A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58199185 A

TITLE: WATER IMAGE SHEET AND PREPARATION THEREOF

PUBN-DATE: November 19, 1983

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKAWA, TAKAYUKI

WAKEBE, HARUKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MISHIMA SEISHI KK

APPL-NO: JP57081527

APPL-DATE: May 17, 1982

US-CL-CURRENT: 427/146; 428/199

INT-CL (IPC): B41M 3/00; B32B 27/00; B32B 27/20

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a water image sheet capable of being used in any printed matter, by successively applying a liquid absorbable lower layer containing a white pigment with low refrax index and a black coloring matter and a liquid absorbable upper layer containing the white pigment with low refrax index on the surface of a transparent film substrate.

CONSTITUTION: To one side surface of a transparent film substrate 1 with surface tension of 35dyne/cm or more, an aqueous coating liquid which consists of a white pigment with low refrax index, a black or a dark coloring matter and a binder, contains the pigment and the binder in the wt. ratio of 1:0.4~1 and has surface tension equal to or less than that of the transparent film substrate is applied so as to adjust the total amount of the pigment, the coloring matter and the binder to 7~15g/m<sup>2</sup> and dried to form a liquid absorbable lower layer. In the next step, an aqueous coating liquid containing the white pigment with low refrax index and the binder in the wt. ratio of 1:0.4~1 is applied to the lower coating layer 2 so as to adjust the total amount of the pigment and the binder to 8~25g/m<sup>2</sup> and dried to form a liquid absorbable upper coating layer 3 to obtain an objective water image sheet.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&amp;Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—199185

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 3/00  
B 32 B 27/00  
27/20

識別記号

庁内整理番号  
7174—2H  
6921—4F  
6921—4F

⑯ 公開 昭和58年(1983)11月19日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑰ 水像用シートおよびその製造法

⑱ 特 願 昭57—81527  
⑲ 出 願 昭57(1982)5月17日  
⑳ 発 明 者 大川高之  
富士市江尾447—4

㉑ 発 明 者 分部春樹  
富士市神戸459—3  
㉒ 出 願 人 三島製紙株式会社  
東京都千代田区神田駿河台4丁  
目4番地  
㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

水像用シートおよびその製造法

2 特許請求の範囲

1. 透明フィルム基材の片側表面に、低屈折率白色顔料、黒色または暗色の色料および結合剤から成る吸液性の下部塗布層と、低屈折率白色顔料および結合剤から成る吸液性の上部塗布層とが積層されており、該下部塗布層における顔料、色料および結合剤の合計量が $7 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であり、該上部塗布層における顔料および結合剤の合計量が $8 \sim 25 \text{ g/m}^2$ である、ことを特徴とする水像用シート。

2. 表面張力が $35 \text{ dyne/cm}$ 以上である透明フィルム基材または表面張力が $35 \text{ dyne/cm}$ 以上になるように表面処理された透明フィルム基材の片側表面に、まず、低屈折率白色顔料、黒色ま

たは暗色の色料および結合剤から成り該顔料と該結合剤との重量混合比率が $1:0.4 \sim 1$ であり且つ上記透明フィルム基材と同等以下の表面張力を有する水性塗布液を該顔料、色料および結合剤の合計量が $7 \sim 15 \text{ g/m}^2$ となるように塗布し乾燥することによつて吸液性の下部塗布層を形成させ、次いで該下部塗布層の表面に、低屈折率白色顔料および結合剤から成り該顔料と該結合剤との重量混合比率が $1:0.4 \sim 1$ である水性塗布液を該顔料及び結合剤の合計量が $8 \sim 25 \text{ g/m}^2$ となるように塗布し乾燥することによつて吸液性の上部塗布層を形成させる、ことを特徴とする水像用シートの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、水像用シートおよびその製造法に関するものである。本発明においていう水像用シートとは、透明なフィルムとその片面に設けた特定

構造の塗布層からなる外観が白色もしくは灰色の不透明シートであつて、これを任意の印刷物に重ねて塗布層の面を水などの液体で濡らすと塗布層が透明になりフィルムを通して当該印刷が鮮明に浮き出るように構成されたものである。

従来、特定の印刷物に特定の水性塗布液を直接に塗布して隠蔽し、隠蔽部を水等の液体で濡らして可視像を現出させるように構成された紙いわゆる水像紙が、幼児、児童向けの紙本や玩具などに利用されている。

しかし、これらの水像紙は、商品として完成した印刷物上に水性塗布液を塗布するので、(1)印刷物の表面が吸水性の場合には水性塗布液をはじくので塗布できないこと、(2)印刷インキの耐水性が弱い場合には印刷そのものが損なわれること、(3)印刷物は経済上、製造ロットの大きさを必要とするので、画々の水像紙の需要に比して大きすぎる

般に適した構造を有する水像用シートとして、透明フィルム基材の片面表面に、低屈折率白色顔料、黒色または暗色の色料および結合剤から成る吸水性の下部塗布層と、低屈折率白色顔料および結合剤から成る吸水性の上部塗布層とが積層されており、該下部塗布層における顔料、色料および結合剤の合計量が $7 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であり、該上部塗布層における顔料および結合剤の合計量が $8 \sim 25 \text{ g/m}^2$ である、ことによつて特徴づけられる水像用シートをここに提供する。

本発明にかかる水像用シートは、第1図に示す如く透明フィルム(1)、下部塗布層(2)および上部塗布層(3)から構成される。

この水像用シートは、白色もしくは灰色の高度に不透明な外観を呈し、塗布層が僅めて吸水しやすく、吸水により透明化し、透明フィルムと合体した透明シートを形成するが、吸水によつても剥

こと、等の欠点があり、そのために水像紙の普及が妨げられていた。

本発明者の目的は、これらの原因が水像の媒体たる塗布層と特定の印刷物との結合性にあることに着目し、印刷物と媒体とを分離し、媒体を透明フィルムと結合させて、いかなる印刷物にも任意に利用しうる水像用シートを提供することにある。

なお、印刷用もしくは製図用等に供する目的で白色顔料をフィルムに塗布した一種の合成紙は開示されているが、これらの合成紙ではフィルムは単なる支持体であつて特別の機能を有せず、またその塗布層面に印刷等の使用適性を具備させたものであつて、本発明が目的とするように吸水後にフィルム固有の高度な透明性を利用するものでもない。

本発明者等はこのような水像用シートの機能と構造について種々研究した結果、本発明の目的に

離することなく、水の蒸発によつて再びもとの形態に戻る。すなわち、更に具体的にいうと、水像用シートは、

- ① 乾燥時には不透明な塗布層と透明フィルムとが合体した不透明シートである。
- ② 吸水後は透明になつた塗布層と透明フィルムとが合体した透明シートである。
- ③ 吸水—乾燥の繰返しによつても、しわ、やぶれ等の発生はなく、また塗布層が透明フィルムから剥離することもない。

という特徴を有している。

また、水像用シートの構成上の要件は、以下に列記する通りである。

- (1) 透明フィルムを使用すること

ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、ナイロン、アセテート、

セロファン、その他が耐水性のある或いは耐水性を付与した透明なフィルムは、すべて水像用シートの基材となりうる。

透明性は高いほどよいが、本発明者等が最も好適なフィルムの一つとして選択したポリプロピレンフィルムおよびポリエステルフィルムについて不透明度をフォトボルト光電反射計670型を使用して測定したところ、何れも5以下でそれ以下は測定不能なほど透明であつた。しかし、本発明においては感覚的に透明であればよく、対象とする印刷物によつてはこの数値に限定されるものではない。

(2) 表面張力が35 dyne/cm以上の透明フィルムを使用すること

何れのフィルムもその表面張力が少なくとも35 dyne/cm以上好ましくは40 dyne/cm以上あることが必要である。これは水像用シートが水

ポリビニルクロライド	40
ポリエチレンテレフタレート	43

第1表によれば好適な表面張力を有する高分子は少なく、また汎用樹脂には本発明にいう最低の表面張力に至らないものが多い。従つて、水像用シートを完成させるためには、透明フィルムの表面処理が望ましく、たとえばコロナ放電処理を行なうか、もしくはポリビニルアルコール、アセチルセルロース、イソシアネート等の溶剤溶液をうすく塗布して表面張力を所望の数値まで上げておく必要がある。

なお、透明フィルムは本発明の目的から、無色もしくは淡色で且つ無模様であるべきことはいうまでもない。

(3) 塗布層は下部塗布層と上部塗布層との2層構造であること

との関係において使用され、かつ反復して使用されるものであるから、乾湿両状態における表面強度(耐剝離性)が必要であるからである。

第1表は各種高分子の表面張力を示したものである(紙加工便覧、紙業タイムス社発行、第37頁)。

第1表

高 分 子	表面張力
ポリプロピレン	29
ポリエチレン(リニア)	31
ポリエチレン(ブランチ)	31
ポリスチレン	33
ポリビニルアセテート	36
ポリビニルアルコール	37
ポリビニルクロライド	39
ポリメチルメタクリレート	39

両塗布層とも白色顔料としては、屈折率1.7以下のもの、たとえば合成シリカ、タルク、白土、炭酸カルシウム等が用いられる。酸化チタンその他の屈折率の高いものの使用は、本発明の目的達成のためには好ましくはないが、補助的に使用することを制限するものではない。

結合剤としては、例えばカゼイン、澱粉、合成ラテックス、セルロース誘導体等が用いられるが、透明フィルムと顔料との結合を強めるためフィルムとの親和性がよく且つ透明性のあるものが選ばれ、なかでもアクリル系ラテックス、SBR系ラテックスが好適である。

下部塗布層と上部塗布層との成分の相違は、下部塗布層に少量の黒色もしくは暗色の色料たとえばカーボンブラックが含まれていることである。暗色とは、たとえば紫、茶、紺色等である。これらの色料の使用率は、他の固形分(顔料及び結合

剤)に対して1.3~1.7%好ましくは約1.5%程度である。色料は隠蔽性を増すが、使用量をふやすと水像用シート表面の白色度が低下し、また吸水時の顕像の鮮明度を低下する。反対に全く加えない場合には隠蔽性に欠ける。従つて、前記色料は目的とする印刷物の色相との関連において増減もしくは変更すればよい。

(4) 両塗布層における低屈折率顔料と結合剤との混合比率を特定範囲内とすること

これらの混合比率は、水像用シートの表面強度および吸水による透明化機能が最もよく発揮される調和点に設定される。即ち、結合剤が少なすぎると表面強度が弱くなり、多すぎると吸水が困難になる。斯くして、本発明においては、顔料と結合剤との混合比率は重量で1:0.4~1とされる。このように顔料に対する結合剤の混合比率が一般の重紙等たとえばコート紙、アート紙等と比較

して極めて高いにも拘らず吸水性が阻害されないのは、適切な低屈折率顔料と結合剤との選択に起因するものである。

(5) 塗布量が多いこと

塗布量は、下部塗布層が7~15g/m<sup>2</sup>の範囲において実施され、上部塗布層が8~25g/m<sup>2</sup>の範囲において実施される。両層の塗布量の分計が40g/m<sup>2</sup>以上では、内部結合が低下して塗布層に亀裂を生ずるようになり、また15g/m<sup>2</sup>以下では、隠蔽性の低下が著るしくなる。

以上の各要件を具備した水像用シートについて、吸水前後の透明性を判定するために、マクベス反射濃度計を用い、その黒色標準濃度板(濃度1.82)の上に試料を置いて濃度を読みとつた。その結果を第2表に示した。なお、各試料とも塗布層は同一条件で積層され、塗布量は35g/m<sup>2</sup>である。また、比較例として紙を基材としたものも同

表に掲げた。

第2表

		透明フィルム(又は紙)				水像用シート	
		厚さμ	反射濃度	不透光度	反射濃度	反像使用	
ポリプロピレンフィルム	吸水前	30	約1.82	5以下	0.32	可	可
	吸水後	—	—	—	0.86	—	
ポリエチレンフィルム	吸水前	53	約1.82	5以下	0.25	可	可
	吸水後	—	—	—	0.85	—	
グラシン紙	吸水前	35	—	2.2	0.23	不可	不可
	吸水後	—	—	—	0.65	—	

この結果から、フィルム<sup>類</sup>を基材とした水像用シートは、乾燥時における隠蔽力はグラシン紙とあまり変わらないが、吸水後の透明性にはかなりの差が生ずることが明らかである。

なお、水像用シートの吸水前後の不透明度は、塗布層にカーボンブラックが含まれているため正確には測定できないので省略した。従つて、水像用シートについては、隠蔽力もしくは透明性を表わすのに反射濃度を用いた。反射濃度が0に近いほど隠蔽力が大、即ち不透明であり、また1.82に近いほど透明であることを意味する。

水像用シートの製造は、

- ① 支持体用フィルムの調製
- ② 下部塗布層用水性塗布液の調製
- ③ 上部塗布層用水性塗布液の調製
- ④ 下部塗布層の塗布乾燥
- ⑤ 上部塗布層の塗布乾燥

がある。

- (2) 下部塗布層用水性塗布液の調製および
- (3) 上部塗布層用水性塗布液の調製

両水性塗布液の調製にあつては、既述の各成分を混合して得られる水性塗布液が透明フィルムの表面張力より小さい表面張力、高くとも同等の表面張力を有するように配製される。たとえば、透明フィルムの表面張力が4.5 dyne/cmの場合には、塗布液の表面張力はたとえば3.5 dyne/cmとなるように調製する。このような条件下において下部塗布層の塗布量も一定の塗布装置を用いる場合には最適条件が規定され、前記例示の場合には、約1.0 g/m<sup>2</sup>の塗布量において、塗布作業、表面強度等が最も優れたものが得られる。上部塗布層の塗布についても同様の条件が適用されるが、本発明においては一般に上部塗布層の塗布量を下部塗布層より大にするので、その調整は主として

なる工程から成り、一般の塗工機を用いて行なうことができる。以下に、各工程について詳細に説明する。

#### ① 支持体用フィルムの調製

支持体用フィルムは、前述の如く、表面張力が少なくとも3.5 dyne/cm以上好ましくは4.0 dyne/cm以上あるものを使用する。これは、製品たる水像用シートに要求される所定の表面強度を得るための要件であるとともに、水性塗布液塗布のための要件でもある。表面張力が3.5 dyne/cm以下のものは、塗布液の濡れ性が悪く、均一な塗布がむづかしく上部塗布層の塗布後においても傷が付き易い。当然、所定の表面強度は得られない。従つて表面張力の要件を満たさないフィルムは、既述したようにコロナ放電による表面処理、もしくは適当な表面処理剤による前処理等を行つて、表面張力を所定のレベルまで上げておく必要

塗布液の濃度により行ない、1.5~2.0 g/m<sup>2</sup>の塗布量の場合に最も好結果が得られる。なお、塗布液の表面張力を下げて透明フィルムの表面張力とのバランスをとる必要がある場合には、ノニオン系もしくはアニオン系の界面活性剤たとえばNewcol 864(日本乳化剤株式会社)などを少量使用することができる。

- (4) 下部塗布層の塗布乾燥および
- (5) 上部塗布層の塗布乾燥

上部塗布層の塗布は、下部塗布層が乾燥されてその水分が多くとも5%以下になつたときに行なう。この状態において下部塗布層の構造が確定し、構造内部の微細気孔が形成され、上部塗布液の塗布作業が容易になるとともに、上部塗布層の乾燥後に所定の表面強度が得られる。

このように製造された水像用シートは裏面に接着剤を施して、或いは第2図に示すように粘着剤

4を塗布した上を離形紙5で覆つてタッグシート  
の形態とするなどして、任意の印刷物に貼付け、  
もしくはそのままヒートシールをなし、水像用シ  
ートとして使用する場合には、既述した従来品の  
欠点をすべて解消するだけでなく、印刷物の種類  
さえも考慮する必要がない。即ち、本発明の水像  
紙は、従来の水像紙では適用できなかったナプキ  
ン紙や布の如く目の粗いもの、木材、金属、ガラ  
ス、陶器等に施こされた図柄、瓶の如き曲面体な  
ど、素材や物品の種類を問わず広く利用すること  
ができる。また、非揮発性の液体たとえは流動ペ  
ラフィン等を使用すれば、画像を長期に渉つて固  
定しうることは従来の水像紙と同様である。さら  
に、本発明に係る水像用シートの塗布面は、前述  
の如く表面強度が高いから、通常の印刷や鉛筆、  
ボールペン等による筆記も自由である。その他、  
本発明の水像用シートは、いわゆる水筆用紙とし

ての熱風で乾燥した。次いでさらにその上に、

水	6 5.0 部
ヘキサメタリン酸ソーダ	0.16 部
カオリン	8.7 部
合成シリカ	1 39.4 部
アクリル酸エステル共重合 ラテックス	1 22.0 部

からなる表面張力が下部塗布液と殆んど同一の上  
部塗布液を、メイヤーバーを用いて15 g/m<sup>2</sup>塗  
布し、100℃の熱風で乾燥することによつて、  
水像用シートを作成した。

このシートの反対面にアクリル系の接着剤を塗  
布し、多色印刷された合成紙(王子ユポ<sup>®</sup>)に貼  
合せた。これにより印刷物は完全に隠蔽されたが、  
水で濡らすことによつて、鮮明な印刷図柄があら  
われた。また乾燥後、繰返し使用によつても、塗  
布層の剥離、しわ等の発生は皆無であつた。

て利用するために、任意の地色を有するシートに  
貼合せて使用することもできる。

次に、本発明を実施例によつて具体的に説明す  
る。部は重量部である。

#### 実施例 1

厚さ30μのポリプロピレンフィルムに予めコ  
ロナ放電をして表面張力を45 dyne/cmとした  
基材に、

水	6 7.6 5 部
ヘキサメタリン酸ソーダ	0.14 部
カオリン	7.9 2 部
合成シリカ	1 1.1 0 部
アクリル酸エステル共重合 ラテックス	1 2.6 7 部
カーボンブラック(御国色業株式 会社、ミクニSMブラックC <sup>®</sup> )	0.5 2 部

からなる表面張力35 dyne/cmの下部塗布液を、  
メイヤーバーを用いて10 g/m<sup>2</sup>塗布し、100

#### 実施例 2

厚さ50μで表面処理していない硬質塩化ビニ  
ルフィルム(表面張力40 dyne/cm)および実  
施例1に示したのと同じの塗布液を用いて、水像  
用シートを作成した。

このシートの反対面にゴム系の粘着剤および離  
形紙を施してタッグシートをつくつた。

離形紙を剥がして水像用シートを赤色の玩具の  
自動車に貼合せ、その色を隠蔽した。水像用シ  
ートは、このような曲面でも簡単に貼合された。斯  
くして、水による洗車で赤色となり、乾けば元の  
白色となるプラモデルへの用途が開かれた。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る水像用シートの一例を示  
す断面図、第2図は該水像用シートを利用したタ  
ッグシートの一例を示す断面図である。

図において、1は透明フィルム、2は下部塗布

層、3は上部遮布層、4は粘着剤、5は離形紙である。

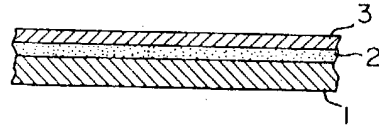
特許出願人 三島製紙株式会社

代理人 弁理士 小出 昌 平 吉

同 弁理士 深 浦 秀 夫



第1図



第2図

